

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/37, C08G 73/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17764 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05744 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 1997 (17.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 43 133.6 18. Oktober 1996 (18.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). STEUERLE, Ulrich [DE/DE]; Heckerstrasse 33, D-69124 Heidelberg (DE). DECKER, Jürgen [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 8, D-67346 Speyer (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Willi Wolf Strasse 10, D-55128 Mainz (DE). BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). LUX, Jürgen, Alfred [DE/DE]; Rohrweiherweg 10, D-67150 Niederkirchen (DE). EHLE, Beate [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 43, D-67071 Ludwigshafen (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE CROSS-LINKED NITROGENATED COMPOUNDS IN WASH- ING AND CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN ODER IN WASSER DISPERGIERBAREN VERNETZTEN STICK- STOFFHALTIGEN VERBINDUNGEN IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN (57) Abstract <p>The invention concerns the use of water-soluble or water-dispersible cross-linked nitrogenated compounds obtained by crosslinking (a) compounds containing at least three NH groups with (b) at least bifunctional crosslinking agents which react with NH groups, in washing and cleaning agents, in particular as soil-release agents. Preferably, the compounds (a) are selected from the group comprising oligo- and polyamines, polyalkylene polyamines, polyamidoamines, polyamidoamines grafted with (poly)ethyleneimine and mixtures thereof.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen, erhältlich durch Vernetzung von (a) mindestens drei NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit (b) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die mit HN-Gruppen reagieren, in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere als Soil-Release-Mittel. Vorzugsweise sind die Verbindungen (a) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oligo- und Polyaminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit (Poly)ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie deren Gemischen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05744

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4225620 A	10-02-94	WO 9403576 A	17-02-94
		EP 0652936 A	17-05-95
		US 5639723 A	17-06-97
<hr/>			
EP 0158260 A	16-10-85	DE 3413292 A	17-10-85
		JP 60229999 A	15-11-85
		US 4634544 A	06-01-87
<hr/>			
US 3200106 A	10-08-65	US 3259578 A	05-07-66
		US 3259586 A	05-07-66
		US 3262791 A	26-07-66
		US 3265512 A	09-08-66
<hr/>			
DE 1922450 A	05-11-70	AT 303933 A	15-11-72
		BE 749745 A	29-10-70
		CH 514671 A	31-10-71
		FR 2044755 A	26-02-71
		GB 1268314 A	29-03-72
		NL 7004629 A	04-11-70
		US 3663444 A	16-05-72
<hr/>			
DE 2165900 A	05-07-73	KEINE	
<hr/>			
DE 4244194 A	30-06-94	AT 154051 T	15-06-97
		CA 2145667 A	07-07-94
		DE 59306701 D	10-07-97
		WO 9414873 A	07-07-94
		EP 0675914 A	11-10-95
		ES 2102197 T	16-07-97
		FI 953134 A	22-06-95
		JP 8507796 T	20-08-96
		US 5641855 A	24-06-97
<hr/>			

5

**Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser
dispergierbaren vernetzten stickstoffhaltigen
Verbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln**

10

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von vernetzten Oligo- und Polyaminen als Soil Release-Mittel und Enzymstabilisatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln.

15

Die Verwendung von stickstoffhaltigen Polymeren in Waschmitteln ist bekannt.

20

In der DE-A 31 24 210 sind flüssige Waschmittel mit Zusätzen zur Verhinderung der Farbstoffübertragung beschrieben. Das Waschmittel enthält dabei nicht-ionische oder zwitter-ionische Tenside in Kombination mit Polyethylenimininen, Polyaminen, Polyaminamiden oder Polyacrylamiden, durch die einer Farbstoffübertragung von farbigen Textilien auf weiße oder hellfarbige Textilien während des gemeinsamen Waschens entgegengewirkt wird. Die Polyaminamide sind durch Kondensation von mehrbasischen Säuren wie zweibasischen, gesättigten, aliphatischen C₃₋₈-Säuren und Polyaminen zugänglich. Die Polymere werden als wasserlöslich beschrieben, jedoch nicht genauer identifiziert.

30

In der DE-A 19 22 450 sind Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, die Vergrauungsinhibitoren zur Verhinderung einer Resorption von abgelöstem

Schmutz auf den gereinigten Oberflächen enthalten. Als Vergrauungsinhibitor werden Polyamide verwendet, die herstellbar sind aus Polyethylenimininen mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 6000 und Di- und Tricarbon-
säuren. Auch Umsetzungsprodukte mit Diglykolsäure, Thiodiglykolsäure,
5 Aminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure werden erwähnt.

In der DE-A 21 65 900 sind Waschmittel mit einem Gehalt an vergrauungs-
verhütenden Zusätzen beschrieben. Als Vergrauungsinhibitor wird das Um-
setzungprodukt eines Polyethylenimins mit einem Molekulargewicht von 430
10 bis 10.000 mit C₈₋₁₈-Alkylglycidethern verwendet, das weiterhin mit Ethylen-
oxid umgesetzt sein kann.

Es ist weiterhin bekannt, in Waschmitteln Soil Release-Mittel zu verwenden,
die beim Waschprozeß aus der Waschflotte auf das Textilgut bzw. die Fa-
15 sern des Textilguts reversibel aufziehen. Wird ein mit einem solchen Soil
Release-Mittel behandeltes Textilgut verschmutzt, so bewirkt das aufgezugene
Soil Release-Mittel bei der nachfolgenden Wäsche eine verbesserte Ablösung
des Schmutzes. Diese Soil Release-Wirkung ist somit eine reversible Anti-
Schmutz-Ausrüstung des Textilguts beim Waschen. Verschiedene Soil
20 Release- Mittel sind bekannt, wie Polyester aus Polyethylenoxiden mit
Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen und/oder aliphati-
schen Dicarbonsäuren. Beispielsweise ist in der DE-A-43 44 357 ein
schmutzablösendes Polymer beschrieben, welches Ethylenglykolterephthalat-
gruppen und Polyethylenglykolterephthalatgruppen aufweist.

25 Weiterhin wurden modifizierte Cellulosen, wie Methylcellulose, Hydroxypro-
pylcellulose oder Carboxymethylcellulose eingesetzt. In der US 4,138,352 ist
die Kombination eines nicht-ionischen Tensides und einer hydroxybutylierten
Methylcellulose mit niedrigem Molekulargewicht als Soil Release-Mittel be-
30 schrieben.

In der EP-A 0 042 187 sind Detergensenzusammensetzungen beschrieben, die geringe Mengen an substituierten Polyaminen enthalten. Die Polyamine sind dabei durch einen langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest substituiert. Sie können zudem durch mindestens zwei Alkylenoxidreste an unterschiedlichen Stickstoffatomen substituiert sein. Die Zusammensetzungen zeigen insbesondere verbesserte Soil Release-Eigenschaften.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Soil Release-Mitteln für Wasch- und Reinigungsmittel, die vorzugsweise gleichzeitig als Enzymstabilisatoren wirken und ein vorteilhaftes Eigenschaftsprofil aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen, erhältlich durch Vernetzung von

- (a) mindestens drei NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit
- (b) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die mit NH-Gruppen reagieren,

in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die NH-Gruppen können in primären (NH_2) und/oder sekundären Aminogruppen (NH) vorliegen.

Die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Verbindungen werden dabei vorzugsweise als Soil Release-Mittel und/oder als Enzymstabilisatoren verwendet. Die Soil Release-Wirkung beruht dabei vermutlich auf dem vorstehend beschriebenen Aufziehen des Mittels aus der Waschflotte auf das Textilgut.

Die Soil Release-Wirkung bzw. der Soil Release-Effekt zeigt sich somit bei

mehrmaligem Waschen. Er ist zu unterscheiden vom Primärwasch- oder Soil Removal-Effekt. Der Soil Removal-Effekt bezieht sich auf eine Ablösung des Schmutzes direkt beim ersten Waschen eines angeschmutzten, nicht vorbehandelten Gewebes. Mit Ethylenoxid ethoxilierte Polyamine zeigen oft einen Primärwasch- oder Soil Removal-Effekt. Überraschenderweise wurde gefunden, daß insbesondere über Polyetherketten vernetzte Oligo- und Polyamine Soil Release-Eigenschaften zeigen. Die zusätzliche enzymstabilisierende Wirkung war nicht zu erwarten, da bislang hauptsächlich Borsäurederivate mit Polyolen und Alkyl- bzw. Arylboronsäuren als stabilisierende Zusätze eingesetzt wurden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen zeigen dabei die vorteilhaften Eigenschaften in einer Vielzahl von Waschmittelformulierungen, wie Vollwaschmitteln oder Colortextilwaschmitteln, die in flüssiger oder fester Form vorliegen können.

Verbindungen (a)

Die erfindungsgemäß verwendeten vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen sind erhältlich durch Vernetzung von (a) mindestens drei NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen. Die Verbindungen (a) sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus Oligo- und Polyaminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit (Poly)ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie deren Gemischen. Als Komponente (a) kommen Polyalkylenpolyamine in Betracht. Unter Polyalkylenpolyaminen sollen im vorliegenden Zusammenhang Verbindungen verstanden werden, die mindestens drei NH-Gruppen enthalten, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Diaminopropylethylendiamin, Trisaminopropylamin und Polyethylenimine. Die Polyethylenimine haben vorzugsweise eine mittlere Molmasse (M_w) von mindestens 300. Die mittlere Molmasse der Polyethylenimi-

ne kann bis zu 1.000.000 betragen. Technisch von besonderem Interesse ist der Einsatz von Polyethylenimininen mit mittleren Molmassen von 600 bis 25.000.

- 5 Bevorzugt sind ferner Polyethyleniminhomopolymerisate mit einem Polymerisationsgrad n von 5, 6, 10, 20, 35 und 100. Diese Polyethyleniminhomopolymerisate können entweder wasserhaltig oder wasserfrei hergestellt werden oder entwässert werden. Die Synthese entsprechender Polyethylenimine ist in den Beispielen beschrieben.

10

Die Polyethylenimine können ferner teilmodifiziert sein, wie beispielsweise gemäß einer Ausführungsform der Erfindung mit Benzoesäure hydrophobiert sein.

- 15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Polyalkylenpolyamin ausgewählt aus Aminen der allgemeinen Formel (I)



- 20 wobei die Reste R , R' und R'' , R^1 , R^2 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigt-kettige C_{1-20} -Alkyl-, -Alkoxy-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Alkylaminoreste, C_{2-20} -Alkenylrest oder C_{6-20} -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy- oder -Arylaminoreste sind, die gegebenenfalls weiter substituiert sein können, die Reste R^3 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, linear oder verzweigt-kettige C_{1-20} -Alkylreste, C_{6-20} -Arylreste, die gegebenenfalls substituiert sind, oder Reste $[(\text{CR}^7\text{R}^8)_z-\text{NR}^9]_c-\text{R}^{10}$ sind,
- 25

wobei die Reste R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander wie vorstehend für R , R' , R'' , R^1 , R^2 , R^4 , R^5 definiert sind oder Carboxymethyl-, Carboxyethyl-, Phosphonomethyl- oder Carboxamidoethylreste sind, x , y und z unabhängig voneinander einen Wert von 2, 3 oder 4 aufweisen und a , b und c unabhängig voneinander einen ganzzahligen Wert von 0 - 300 aufweisen, wobei mindestens drei NH-Gruppen im Molekül vorliegen.

Vorzugsweise liegen in den vorstehenden Aminen 5 bis 100 %, insbesondere 10 bis 95 % der Stickstoffatome in primären oder sekundären Aminogruppen vor.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die vorstehenden Amine ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 80 bis 150.000, vorzugsweise 100 bis 50.000, besonders bevorzugt 110 bis 10.000, insbesondere 129 bis 5.000 auf.

Das Amin bzw. Polyalkylenpolyamin gemäß allgemeiner Formel (I) kann ein Blockpolymer bzw. Blockcopolymer sein oder gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Polymer mit statistisch verteilten Blöcken oder ein insgesamt statistisch verteiltes Polymer.

Weitere geeignete Verbindungen (a) sind Polyamidoamine. Man erhält sie beispielsweise bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 20 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Dabei sollen in den Umsetzungsprodukten mindestens drei NH-Gruppen vorliegen. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Carbonsäuren einsetzen, z.B. Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure oder technische Dicarbonsäure-Mischun-

gen wie Sokalan® DCS der BASF AG. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure oder Sokalan® DCS zur Herstellung der Polyamidoamine. Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, wurden oben bereits genannt, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-Amino-propylethylendiamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Herstellung der Polyamidoamine erfolgt vorzugsweise in Substanz, kann jedoch auch gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen erfolgt bei höheren Temperaturen, z.B. in dem Bereich von 100 bis 220°C. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man üblicherweise 0,8 bis 1,4 mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre Aminogruppen auf, enthalten tertiäre Stickstoffatome und sind in Wasser löslich.

Als Komponente (a) kommen außerdem mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine in Betracht. Produkte dieser Art sind dadurch herstellbar, daß man Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren, z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bortrifluoridetherat, auf die oben beschriebenen Polyamidoamine einwirken läßt. Unter den geschilderten Bedingungen wird Ethylenimin auf das Polyamidoamin aufgepfropft. Beispielsweise kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 20 Ethylenimineinheiten aufpfropfen, d.h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man etwa 10 bis 1.000, vorzugsweise 3 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Die oben beschriebenen Polyalkylenpolyamine können partiell amidiert sein. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Reaktion von Polyalkylenpolyaminen mit Monocarbonsäuren oder Estern aus einbasischen Carbonsäuren und einwertigen C₁- bis C₄-Alkoholen hergestellt. Die Polyalkylenpolyamine werden für die nachfolgenden Reaktionen vorzugsweise zu 1 bis 30, meistens nur bis zu 20% amidiert. Die amidierten Polyalkylenpolyamine müssen noch mindestens drei freie NH-Gruppen aufweisen, damit sie mit den Vernetzern (b) umgesetzt werden können. Für die Amidierung der Polyalkylenpolyamine kann man beispielsweise Monocarbonsäuren mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen einsetzen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Behensäure sowie natürlich vorkommende Gemische von Fettsäuren, wie Kokosfettsäure. Eine Amidierung kann beispielsweise durch Umsetzung der Polyalkylenpolyamine mit Alkyldiketen vorgenommen werden.

Die Polyalkylenpolyamine können auch in teilweise quaternierter Form als Verbindungen der Gruppe (a) zum Einsatz gelangen. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Epichlorhydrin, Hexylchlorid und Benzylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Falls quaternierte Polyalkylenpolyamine als Verbindung der Gruppe (a) eingesetzt werden, beträgt der Grad der Quaternierung üblicherweise 1 bis 30, vorzugsweise nur bis zu 20%, damit genügend freie NH-Gruppen für die Umsetzung mit dem Vernetzer (b) zu Verfügung stehen.

Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise Polyethylenimine eines mittleren Molekulargewichts von 300 bis 25.000, vorzugsweise 300 bis 3.000, und Polyamidoamine, die mit Ethylenimin gepfropft sind.

Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind Polymere (a), die Wiederholungseinheiten entsprechend der nachstehenden Formel enthalten:



5

Hierunter sind insbesondere Oligo/Polyvinylformamide und Copolymere des Vinylformamids zu verstehen, deren Formamidgruppen zumindest teilweise, vorzugsweise zu 5 - 100 mol-%, durch Verseifung in Aminogruppen umgewandelt sind. Bevorzugt eingesetzt werden Oligo/Polyvinylformamide, deren
 10 Formamidgruppen zu 20 - 100 mol-%, insbesondere 40 - 100 mol-%, durch Verseifung in Aminogruppen umgewandelt sind. Die Verseifung kann sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium erfolgen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen diese Polymere ein
 15 Zahlenmittel des Molekulargewichts von 80 bis 150.000, vorzugsweise 100 bis 50.000, besonders bevorzugt 110 bis 10.000, insbesondere 129 bis 5.000, auf.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Amine bzw. Polyamine
 20 erfolgt nach bekannten Verfahren.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist Komponente (a) ausgewählt aus Aminen der allgemeinen Formel (II)

25



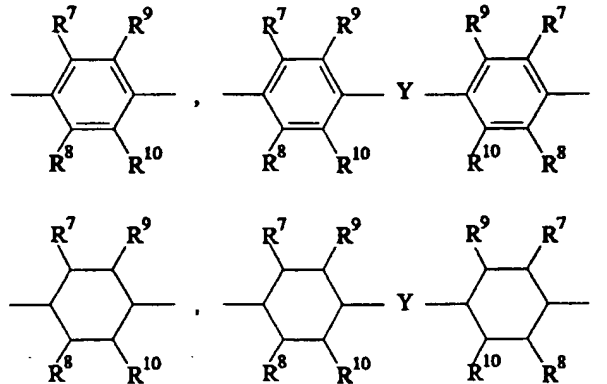
wobei die Reste R^1 Wasserstoffatome sind oder Reste $(\text{R}^2\text{R}^2)\text{N}-(\text{CH}_2)_n-$,
 die Reste R^2 Wasserstoffatome sind oder Reste $(\text{R}^3\text{R}^3)\text{N}-(\text{CH}_2)_n-$,
 die Reste R^3 Wasserstoffatome sind oder Reste $(\text{R}^4\text{R}^4)\text{N}-(\text{CH}_2)_n-$,
 30 die Reste R^4 Wasserstoffatome sind oder Reste $(\text{R}^5\text{R}^5)\text{N}-(\text{CH}_2)_n-$,

die Reste R^5 Wasserstoffatome sind oder Reste $(R^6R^6)N-(CH_2)_n$,
 die Reste R^6 Wasserstoffatome sind,
 n einen Wert von 2, 3 oder 4 hat und
 der Rest X einer der Reste

5

10

15



20 $-(CH_2)_p$ -, $-(CH_2)_3-NR^{11}-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_l-[O-(CH_2)_k]_m-O-(CH_2)_l$ -

C_{2-20} -Alkylen,

der Rest Y ein Sauerstoffatom, ein Rest $CR^7R^9C=O$ oder SO_2 ist,

p einen ganzzahligen Wert von 2 - 20 hat,

l und k unabhängig voneinander einen ganzzahligen Wert von 2 - 6 haben,

25 m einen ganzzahligen Wert von 1 - 40 hat,

die Reste R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoffatome
 sind oder C_{1-6} -Alkylreste,

und der Rest R^{11} ein C_{1-20} -Alkylrest, C_{2-20} -Dialkylamino- C_{2-10} -alkylrest,

C_{1-10} -Alkoxy- C_{2-10} -alkylrest, C_{2-20} -Hydroxyalkylrest, C_{3-12} -Cycloalkylrest,

30 C_{4-20} -Cycloalkyl-alkylrest, C_{2-20} -Alkenylrest, C_{4-30} -Dialkylaminoalkenylrest,

C_{3-30} -Alkoxy-alkenylrest, C_{3-20} -Hydroxyalkenylrest, C_{5-20} -Cycloalkylalkenyl-

rest, ein gegebenenfalls durch einen C_{1-8} -Alkylrest, C_{2-8} -Dialkylaminorest,

C_{1-8} -Alkoxyrest, Hydroxylrest, C_{3-8} -Cycloalkylrest und/oder C_{4-12} -Cycloalkyl-
 alkylrest ein-bis fünffach substituierter Arylrest oder C_{7-20} -Aralkylrest ist

35 oder zwei Reste R^{11} gemeinsam eine gegebenenfalls durch Stickstoff oder
 Sauerstoff unterbrochene Alkylenkette ergeben, wie aus Ethylenoxid, Propy-

lenoxid, Butylenoxid und $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ oder Polyisobutylen mit 1 bis 100 iso-Butyleneinheiten,

wobei 5 - 100% der Stickstoffatome in primären oder sekundären Aminogruppen vorliegen.

5

Die Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} der allgemeinen Formel II bedeuten C_{1-6} -Alkylreste, bevorzugt C_{1-3} -Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und iso-Propylreste, besonders bevorzugt Methyl- und Ethylreste, insbesondere Methylreste, oder vorzugsweise Wasserstoff, wobei die Reste R^7 und R^8
10 bzw. R^9 und R^{10} vorzugsweise gleich sind.

Beispiele für erfindungsgemäße Reste R^{11} sind C_{1-20} -Alkylreste, vorzugsweise C_{1-12} -Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, sec-Pentyl-, neo-
15 Pentyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, n-Hexyl-, iso-Hexyl-, sec-Hexyl-, n-Heptyl-, iso-Heptyl-, n-Octyl-, iso-Octyl-, n-Nonyl-, iso-Nonyl-, n-Decyl-, iso-Decyl-, n-Undecyl-, iso-Undecyl-, n-Dodecyl- und iso-Dodecylreste, besonders bevorzugt C_{1-4} -Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sec.-Butyl- und tert.-Butylreste, Arylreste, wie Phenyl-, 1-Naphthyl- und 2-Naphthylreste, bevorzugt Phenylreste, C_{7-20} -Aralkylreste, bevor-
20 zugt C_{7-12} -Phenylalkylreste, wie Benzyl-, 1-Phenethyl-, 2-Phenethyl-, 1-Phenylpropyl-, 2-Phenylpropyl-, 3-Phenylpropyl-, 1-Phenylbutyl-, 2-Phenylbutyl-, 3-Phenylbutyl- und 4-Phenylbutylreste, besonders bevorzugt Benzyl-, 1-Phenethyl- und 2-Phenethylreste, C_{7-20} -Alkylarylreste, bevorzugt C_{7-12} -Alkylphenylreste, wie 2-Methylphenyl-, 2-Methylphenyl-, 4-Methylphenyl-, 2,4-Dime-
25 thylphenyl-, 2,5-Dimethylphenyl-, 2,6-Dimethylphenyl-, 3,4-Dimethylphenyl-, 3,5-Dimethylphenyl-, 2,3,4-Tri-methylphenyl-, 2,3,4,5-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Tri-methylphenyl-, 2-Ethyl-phenyl-, 3-Ethylphenyl-, 4-Ethylphenyl-, 2-i-Propyl-phenyl-, 3-n-Propylphenyl- und 4-n-Propylphenylreste

oder Polyisobutylenreste mit 1-100, bevorzugt 1-70, besonders bevorzugt 1-50 iso-Butyleneinheiten.

Die Herstellung der Amine gemäß allgemeiner Formel (II) erfolgt vorzugsweise nach dem in WO 96/15097 beschriebenen Verfahren.

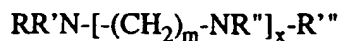
Sie werden vorzugsweise aus Diaminen der allgemeinen Formel $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ hergestellt, in der n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 20 hat. Beispiele geeigneter solcher Diamine sind 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin und 1,6-Hexamethylendiamin. Ebenso werden bevorzugt primäre Tetraaminoalkylalkylendiamine eingesetzt, wie N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,2-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,3-propylendiamin, N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,4-butylendiamin und N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,6-hexamethylendiamin.

15

Bevorzugte Beispiele erfindungsgemäßer Amine (II), die auch als dendrimere Amine bezeichnet werden, bzw. deren Vorstufen, sind N,N,N',N'-Tetraaminopropylethylendiamin, im folgenden als N6-Amin bezeichnet, sowie die daraus durch Aminopropylierung herstellbaren, nach der Anzahl ihrer N-Atome bezeichneten dendrimeren Amine wie N14-, N30-, N62- und N128-Amin der BASF AG. Diese Amine weisen ein Ethylendiamin-Grundgerüst auf, dessen Wasserstoffatome am Stickstoff durch Amino(n-propyl)reste substituiert sind. Die dabei endständigen Aminogruppen können wiederum durch entsprechende Aminopropylgruppen substituiert sein (N14-Amin), usw.. Herstellungsverfahren für diese Amine sind in WO 96/15097 beschrieben, ausgehend von Ethylendiamin. Ebenfalls bevorzugte Beispiele dieser erfindungsgemäßen Amine sind entsprechende N-Amine, wie sie in WO 93/14147 beschrieben sind, die ausgehend von Butylendiamin statt wie vorstehend Ethylendiamin hergestellt sind. Solche Amine werden von der DSM N. V. mit Sitz in den Niederlanden hergestellt und vertrieben.

30

Erfindungsgemäß bevorzugte Komponenten (a) sind ferner Polyamine der nachstehenden Formel

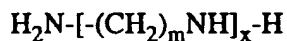


5

wobei die Reste R, R' oder R'' unabhängig voneinander Wasserstoffatome, C₁₋₂₀-Alkylreste C₂₋₂₀-Alkenylreste oder C₆₋₂₀-Arylreste sind, der Rest R'' ein Wasserstoffatom ist oder ein Rest $-(CH_2)_o-[NH-(CH_2)_m]_p-NH_2$ oder ein Hydroxyalkyl- oder Alkoxyrest ist,

- 10 wobei x einen ganzzahligen Wert von 1-10 hat,
m einen ganzzahligen Wert von 2-4 hat,
o einen ganzzahligen Wert von 2-4 hat, und
p einen ganzzahligen Wert von 0-10 hat.

- 15 Insbesondere bevorzugt sind folgende Amine der allgemeinen Formel



- wobei m den Wert 2,3 oder 4 hat und x einen ganzzahligen Wert von 1-10
20 hat,

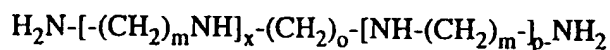


- wobei die Reste R und R' unabhängig voneinander C₁₋₂₀-Alkylreste, C₂₋₂₀-
25 Alkenylreste oder C₆₋₂₀-Arylreste sind,
m den Wert 2,3 oder 4 hat, und
x einen ganzzahligen Wert von 1-10 hat,



30

wobei der Rest R ein Wasserstoffatom ist oder ein C₁₋₂₀-Alkylrest, C₂₋₂₀-Alkenylrest oder C₆₋₂₀-Arylrest ist,



5

wobei m den Wert 2,3 oder 4 hat,

o den Wert 2,3 oder 4 hat,

x einen ganzzahligen Wert von 0-10 hat,

p einen ganzzahligen Wert von 0-10 hat, und

10

die Summe von x und p ≥ 1 ist.

Bevorzugte Verbindungen (a) sind N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,2-ethylen-diamin oder Polyethylenimin mit einem Polymerisationsgrad von 5 bis 500, vorzugsweise 5 bis 50.

15

Vernetzer (b)

Die vorstehend beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen werden mit mindestens einem mindestens bifunktionellen Vernetzer, der mit NH-Gruppen
20 reagiert, zu wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen umgesetzt. Vorzugsweise sind Vernetzer (b) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den halogenfreien Vernetzern

- 25 (1) funktionalisierte Glycidylether,
(2) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,
(3) monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester, Amide und Anhydride, mindestens zweibasische Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren sowie deren Ester, Amide und Anhydride,

- (4) Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen, Alkyldiaminen, Polyalkylenpolyaminen, bifunktionellen oder multifunktionellen Alkoholen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, funktionalisierten Polyestern oder Polyamiden oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Estern, Amiden oder Anhydriden, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,
- (5) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin,
- (6) Kumulene und Polyheterokumule,
- (7) β -Keto-ester, β -Ketosäuren und β -Ketoaldehyde,
- (8) Polyepoxide,
- den halogenhaltigen Vernetzern
- (9) Polyhalogenide,
- (10) Glycidylhalogenide,
- (11) Chlorformiate und Chloressigsäurederivate,
- (12) Epichlorhydrin, Glycerindichlorhydrin, Polyetherdichlorverbindungen,
- (13) Phosgen,
- oder Gemischen davon.

Funktionalisierte Glycidylether (8) sind beispielsweise Glycidylacrylat oder Propen-3-glycidylether.

- Aus der Gruppe (2) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff wird vorzugsweise Propylencarbonat eingesetzt.

Monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester, Amide und Anhydride aus Gruppe (3) sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Acrylate oder Acrylamide aus primären oder sekundären Aminen.

Der Alkoholrest weist dabei 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atome auf, der Aminrest 0 bis 12 C-Atome. Mindestens zweibasische Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren können entweder gesättigt oder ungesättigt sein. Beispiele sind Weinsäure und deren Analoga, sowie C₂₋₅₀-Dicarbonsäuren, insbesondere
5 lineare C₂₋₅₀-Alkylendicarbonsäuren, wie auch deren Ester, Amide oder Anhydride. Ester oder Diester können mit C₁₋₂₂-Alkoholen gebildet werden, Amide und Diamide können C₁₋₂₂-Reste aufweisen.

Beispiele geeigneter Dicarbonsäureester sind Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Oxalsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredi-n-propylester, Bernsteinsäurediisobutylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Adipinsäurediisopropylester.

15 Ungesättigte Säuren sind beispielsweise Maleinsäure, Itaconsäure und deren Anhydride oder Ester.

Beispiele für Polycarbonsäuren sind Zitronensäure, Propantricarbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Butantetracarbonsäure, wie auch höhere Polycarbonsäuren. Ferner können Polymerisate verwendet werden von Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder deren Gemischen. Es können auch Copolymere mit C₂₋₃₀-Olefinen eingesetzt werden, wie Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten oder Diisobuten. Die Anhydridgruppen können dabei zu Estern oder Amiden umgesetzt sein. Beispiele geeigneter Polymerisate sind beschrieben in EP-A 0 276 464, US 3,810,834, GB-A 1 411 063
25 und US 4,818,795.

Ferner können Salze aller genannten Säuren eingesetzt werden.

Beispiele der Gruppe (4) sind Polyetherdiacrylsäure, -diacrylsäureester und -diacrylsäureamide, beispielsweise Verbindungen, die 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten aufweisen und in denen der Alkoholrest im Ester 1 bis 22 C-Atome aufweist und die Amide, die aus Ammoniak, primären, oder sekundären
5 Aminen mit C_{1-22} -Resten gebildet sein können. Weitere Beispiele sind Ethylendiamindiacrylate, wie auch Polyetherdiamindiacrylate. Die Alkoholreste der Acrylate weisen dabei wiederum 1 bis 22 C-Atome auf, der Polyetheranteil kann 0 bis 50 Wiederholeinheiten aufweisen. Der Polyetherblock kann außer aus Ethylenoxideinheiten auch aus Propylenoxideinheiten oder THF-
10 Einheiten aufgebaut sein. Ein Beispiel ist ein Poly-THF-Diamin-diacrylat bzw. -acrylamid oder -acrylsäure. Die Aminfunktionen können auch aus den eingangs erwähnten Aminen stammen.

Die Acrylatgruppen sind dabei durch Michael-Addition an die Amingruppen
15 gebunden. Sie können auch durch Amid-Bildung mit den Amingruppen der Polyetherdiamine verbunden sein, so daß die Moleküle zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Entsprechend sind Poly-THF-Diacrylamide verwendbar. Ferner können Polyimindi- und -polyacrylate verwendet werden, in denen zwei oder mehr NH-Gruppen durch Michael-Additionen an Acrylate
20 addiert sind. Entsprechend verwendbar sind Polyamin-Diacrylate sowie Polyimin-MSA-Halbamide bzw. Polyamin-MSA-Halbamide. Dabei sind die endständigen Aminogruppen im Polyimin bzw. Polyamin mit jeweils einem Molekül Maleinsäureanhydrid (MSA) zu den entsprechenden Halbamiden umgesetzt. Die verbleibenden Säurefunktionen der Maleinsäure können dabei durch
25 Ester oder Amide substituiert sein. Ebenfalls verwendbar ist ein Polyetherdiamindimaleinsäurehalbamid, d.h. ein Polyetherdiamin, dessen beide endständigen Aminogruppen jeweils mit einem Maleinsäureanhydridmolekül zu einem Amid umgesetzt sind. Die verbleibenden Säurefunktionen des Maleinsäureanhydrids können ebenfalls als Ester oder Amide vorliegen. Die Polyetherdi-

amine, Polyimine oder Polyamine weisen dabei vorzugsweise 5 bis 50 Wiederholeinheiten auf.

Allgemein sollten die erhaltenen Produkte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen. Umsetzungsprodukte von Aminen oder Glykolen mit Maleinsäureanhydrid, wie Alkylenglykolen, Polyethylenglykolen, Polyethyleniminen oder Polypropyleniminen weisen vorzugsweise Molmassen im Bereich von 400 bis 100.000 auf. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid mit α , ω -Polyetherdiaminen einer Molmasse von 400 bis 5000, die Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen einer Molmasse von 129 bis 50.000 mit Maleinsäureanhydrid sowie die Umsetzungsprodukte von Ethylendiamin oder Triethylentetramin mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis von maximal 1:2. Die Polyetherdiamine, Alkyldiamine und Polyalkylenpolyamine können auch über eine Michael-Addition mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt sein.

Beispiele von Verbindungen der Gruppe (5) sind Umsetzungsprodukte von C_{2-50} -Dicarbonsäuren, insbesondere linearen Alkyldicarbonsäuren, mit Ethylenimin. Ein Beispiel ist β -1-Aziridinoethyloxalamid.

Beispiele für Kumulene und Polyheterokumulene der Gruppe (6) sind Tolylen-2,6-diisocyanat, Tolylen-2,4-diisocyanat sowie Verbindungen der Formeln $O=C=N-X-N=C=O$ und $S=C=N-X-N=C=S$, wobei X ein C_{1-22} -Alkylenrest oder C_{6-20} -Arylenrest ist.

β -Ketoester, β -Ketosäuren und β -Ketoaldehyde (7) können die Formel $R^1-C(=O)-CR^2R^3-C(=O)-R^4$ aufweisen, wobei die Reste R^1 bis R^3 Wasserstoffatome oder C_{1-12} -Alkylreste sein können und R^4 Wasserstoff, OH oder ein C_{1-22} -Alkoxyrest sein kann.

Polyepoxide (8) sind z.B. Polyalkylenglykolbisglycidylether, die hergestellt werden aus Bischlorhydrinen, wie Bischlorhydrinen von Polyethylenglykolen, unter alkalischen Bedingungen. Die Alkylenglykole weisen vorzugsweise 2 bis 10 C-Atome auf, insbesondere handelt es sich um Ethylenglykol, 1-Methyl-
5 thylethylenglykol oder 1-Ethylethylenglykol.

Ebenso verwendbar sind Alkandiolbisglycidylether, vorzugsweise eines C_{2-12} Alkandiols, das insbesondere linear ist. Beispiele sind Butandiolbisglycidylether und Hexandiolbisglycidylether.

10

Zudem können Aryldiolbisglycidylether und cyclische Alkylbisglycidylether verwendet werden, die sich insbesondere von Benzolkernen oder Dimethylcyclohexankernen ableiten, welche wiederum substituiert sein können. Ebenfalls verwendbar sind Bisepoxide, wie Bisethylenoxid und Ethylenoxideinheiten,
15 die durch einen linearen C_{1-12} -Alkylrest getrennt sind.

Halogenhaltige Vernetzer sind beispielsweise Polyhalogenide (9), wie lineare C_{1-10} -Alkylendichloride, wie Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan. Ferner können sich die Polyhalogenide von Polyethylenoxiden oder durch Methyl-
20 oder Ethylreste substituierten Ethylenoxiden ableiten. Ebenso können sie in Poly-THF-Molekülen vorliegen, wobei die Halogenide an den Enden der Polymerkette vorliegen. Es können dabei statistische Polymere oder Blockcopolymere der entsprechenden Polyether, die zwei Halogenatome aufweisen, verwendet werden. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts beträgt dabei
25 vorzugsweise 300 bis 3000.

Verwendbare Glycidylhalogenide (10) sind Epichlorhydrin und Glycidylether von Halogenalkanen oder aromatischen Halogenverbindungen. Die Halogenatome der Vernetzer (9) und (10) wie auch der nachstehenden Vernetzer
30 sind vorzugsweise Chloratome oder Bromatome, insbesondere Chloratome.

Glycerindichlorhydrin- sowie Polyetherdichlorhydrinverbindungen (12) werden hergestellt aus Epichlorhydrin und den entsprechenden Alkoholen, d.h. Glycerin oder Polyethylenglykolen. Die polymeren Vernetzer weisen im allgemeinen ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 100 bis 10.000, vorzugsweise 300 bis 3.000, auf. Besonders bevorzugte Vernetzer sind Bischlorhydrine und Bisglycidylether von Polyethylenglykolen. Die Bisglycidylether sind dabei unter alkalischen Bedingungen herstellbar.

Herstellung der vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen

10

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Umsetzungsprodukte sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Komponente (a) mit den Vernetzern der Komponente (b) umsetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise in wäßrigem Medium durchgeführt. Die Kondensation der Komponenten (a) und (b) wird beispielsweise in einem Temperaturbereich von 0 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 160°C, durchgeführt. Falls man die Kondensation in einer wäßrigen Lösung vornimmt und bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Wassers arbeitet, führt man die Reaktion in druckdicht verschlossenen Apparaturen durch. Die Kondensation kann jedoch auch in Substanz oder gegenüber den Reaktionspartnern inerten Lösungsmitteln wie z.B. hochsiedenden Ethern (Diethylenglykoldimethylether), Tetrahydrofuran, Polyolen, Toluol, Xylole, anderen hochsiedenden substituierten Aromaten oder handelsüblichen Kohlenwasserstofffraktionen mit einem Siedebereich von 50 bis 300°C vorgenommen werden. Beim Kondensieren in wäßriger Lösung beträgt der pH-Wert des Reaktionsgemisches beispielsweise 2 bis 12, vorzugsweise 5 bis 11. In den meisten Fällen wird bei dem pH-Wert kondensiert, der sich beim Lösen der Reaktionspartner in Wasser einstellt. Die Konzentration der entstehenden wasserlöslichen Kondensationsprodukte in der wäßrigen Lösung beträgt beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 80 Gew.-%. Als wasserlöslich werden solche Umsetzungsproduk-

30

te betrachtet, die eine mindestens 5 gew.-%ige Lösung in Wasser bei Raumtemperatur bilden können. Die Kondensation der Verbindungen der Komponenten (a) und (b) wird vorzugsweise in wäßriger Lösung vorgenommen und so geführt, daß wasserlösliche Kondensationsprodukte entstehen, die in 20
5 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas, vorzugsweise 100 bis 15.000 mPas, haben (gemessen bei 20°C und pH 7 in einem Brookfield-Viskosimeter).

Bei der Kondensation setzt man beispielsweise Mischungen um, die 50 bis
10 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der Komponente (a) und 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 40 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der Komponente (b) enthalten, wobei die Summe aus den Komponenten (a) und (b) immer 100 Gew.-% beträgt.

15 Insbesondere bei Verwendung von Oligoaminen oder Polyaminen und bifunktionalisierten Polyethylenglykolblöcken entsteht je nach Reaktionsbedingungen und Molverhältnis ein Polymer mit Netzwerkstruktur, aufgebaut aus aminischen und Polyethylenglykol-Blöcken definierter Größe, Kettenlänge und Molgewichtsverteilung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen verbessern die
20 Schmutzablösung beim Waschen von Textilien zum einen durch die Soil Release-Eigenschaften, zum anderen durch die enzymstabilisierende Wirkung, die die Wirksamkeit der Enzyme erhöht. In modernen Waschmitteln enthaltene Enzyme, wie Proteasen, Lipasen, Cellulasen, Amylasen und Peroxidasen, die der Verbesserung der Waschleistung dienen, sind in der Waschmittelformulierung destabilisierenden und desaktivierenden Bedingungen ausgesetzt.
25 Diese Bedingungen können durch verschiedene Bestandteile der Formulierung, wie beispielsweise das Tensidsystem, das Bleichsystem, die Alkalien usw. ausgelöst sein. Insbesondere in flüssigen Waschmittelformulierungen tritt dieses Problem häufig auf, da durch die Mobilität der Waschmittelinhaltsstoffe
30 die Enzyme nicht vor dem Kontakt geschützt sind. Die erfindungsgemäßen

vernetzten Verbindungen führen hier zu einer Stabilisierung bzw. zu einem Erhalt der Enzyme, die somit ihre volle Wirkung im Waschprozeß entfalten können.

5 Bei Zusatz schon geringer Mengen der erfindungsgemäßen vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere der vernetzten Polyamine, werden die schmutzlösenden Eigenschaften von Colorwaschmittel-, Vollwaschmittel- oder Kompaktwaschmittel-Formulierungen verbessert. Die erfindungsgemäßen Verbindungen ziehen wahrscheinlich aus der Waschflotte auf das Textilgut
10 auf. Bei Verschmutzung eines so behandelten Textilgutes bewirken die auf das Textilgut aufgetragenen Verbindungen bei der nachfolgenden Wäsche eine deutlich verbesserte Schmutzablösung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere wirksam an Anschmutzungen, die aus einer Kombination von fett- bzw. ölartigem Schmutz und Pigment/Partikel-Teilchen bestehen,
15 wie beispielsweise Anschmutzungen aus gebrauchtem Motoröl, Lippenstift, Make-up oder Schuhcreme. Insbesondere vorteilhaft sind die Verbindungen bei der Reinigung von Polyestergeweben oder polyesterhaltigen Geweben.

Die Erfindung betrifft somit auch Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend
20 mindestens eine vernetzte stickstoffhaltige Verbindung, wie sie vorstehend definiert ist, und mindestens ein Tensid. Vorzugsweise enthält das Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich mindestens ein Enzym.

Diese Waschmittel können erfindungsgemäß zum Waschen von Textilien verwendet werden.
25

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können ferner die üblichen in Waschmitteln verwendeten Bestandteile enthalten, wie Builder, Tenside, Bleichmittel, Enzyme und weitere Inhaltsstoffe, wie sie nachstehend beschrieben sind.

Builder

Zur Kombination mit den erfindungsgemäßen (Polyalkylenpoly)aminen geeignete anorganische Builder (A) sind vor allem kristalline oder amorphe Aluminosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in

10 EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, US 4,604,224, GB-A 2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070 und WO 94/24251.

Geeignete kristalline Silicate (A) sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z. B. SKS-6 (Hersteller: Hoechst AG). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden,

15 vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate.

Amorphe Silicate wie Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder Britesil[®] H20 (Hersteller: Akzo N.V. mit Sitz in den Niederlanden) sind ebenfalls verwendbar.

20

Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

25

Übliche Phosphate als anorganische Builder sind Polyphosphate wie Pentanatriumtriphosphat.

Die genannten Komponenten (A) können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden. Von besonderem Interesse ist als anorganische Builder-Komponente eine Mischung aus Alumosilicaten und Carbonaten, insbesondere aus Zeolithen, vor allem Zeolith A, und Alkalimetallcarbonaten, vor allem Natriumcarbonat, im Gew.-Verhältnis von 98:2 bis 20:80, insbesondere von 85:15 bis 40:60. Neben dieser Mischung können noch andere Komponenten (A) vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-% organische Cobuilder (B) in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-Salzen.

Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren für (B) sind beispielsweise:

C₄- bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂- bis C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, -di- und -tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie Nitrilotriessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Iso-serindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Alkylethylen-diamintriacetate;

Salze von Phosphonsäuren wie Hydroxyethandiphosphonsäure.

Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren für (B) sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;

5

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,

10 aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und

aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert sein können.

15 Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.20 Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.25 Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C_1 - bis C_8 -Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C_1 - bis C_8 -Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

5 Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US 3,887,806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

10 Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich für die Komponente (B) vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 100:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10
15 mit Molmassen von 100.000 bis 150.000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C_1 - C_3 -Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure):90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure):10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis
20 70:30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C_2 - C_8 -Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.
25

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US 5,227,446, DE-A 44 15 623 und DE-A 43 13 909, eignen sich ebenfalls als Komponente (B).

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfpfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglykole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5.000$ wie z.B. Polyethylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - bis C_{22} -Alkohole, vgl. US 5,756,456.

20

Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfpfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfpfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pfpfkomponente, bei der Pfpfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfpfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

25

Als Komponente (B) geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B-0 001 004, US 5,399,286, DE-A 41 06 355 und EP-A

0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Als Komponente (B) geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 0 454 126, EP-B 5 0 511 037, WO 94/01486 und EP-A 0 581 452.

Als Komponente (B) verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-10 Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C₆-C₂₂-Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

15 Als Komponente (B) geeignete Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen sind z.B. bekannt aus WO 93/22362 und WO 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000.

20

Als Komponente (B) eignen sich weiterhin Ethylendiamindibbernsteinsäure, Oxydibbernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate und Polyglutamate.

25 Weiterhin können zusätzlich zur Komponente (B) oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

Tenside

Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, Cetylsulfat, Myrilsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

5

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Verteilung erhalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

25

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) und -Alkyltoluolsulfonate.

Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C₈- bis C₂₄-Olefin-sulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyлтаurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbestere oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumionen wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumionen.

Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% vor. Werden C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 8 Gew.-%, zum Einsatz. Es kann nur eine Klasse an anionischen Tensiden allein eingesetzt werden, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z. B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten. Innerhalb der einzelnen Klassen an anionischen Tensiden können auch Mischungen unterschiedlicher Species zum Einsatz gelangen.

Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Verteilung erhalten.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C₆ bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside oder Hydroxyalkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide mit C₆- bis C₂₂-Alkylketten. Derartige Verbindungen erhält man beispielsweise durch Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit entsprechenden langkettigen Carbonsäurederivaten.

Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic - und Tetra-

nic®-Marken der BASF AG), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

5

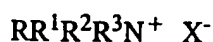
Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel- Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 12 Gew.-% vor. Es kann nur eine Klasse an nichtionischen Tensiden allein eingesetzt werden, insbesondere nur alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden. Innerhalb der einzelnen Klassen an nichtionischen Tensiden können auch Mischungen unterschiedlicher Species zum Einsatz gelangen.

Da die Balance zwischen den genannten Tensidsorten von Bedeutung für die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Waschmittel-Formulierung ist, stehen anionische Tenside (C) und nichtionische Tenside (D) vorzugsweise im Gew.-Verhältnis von 95:5 bis 20:80, insbesondere von 70:30 bis 50:50.

Des weiteren können auch kationische Tenside (E) in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Als kationische Tenside eignen sich beispielsweise Ammoniumgruppen enthaltende grenzflächenaktive Verbindungen wie Alkyldimethylammoniumhalogenide und Verbindungen der allgemeinen Formel

25



in denen die Reste R bis R³ für Alkyl-, Aryl-, Alkylalkoxy-, Arylalkoxy-, Hydroxyalkyl(alkoxy)-, Hydroxyaryl(alkoxy)-Gruppen stehen und X ein geeignetes Anion ist.

30

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können gegebenenfalls auch ampholytische Tenside (F) enthalten, wie aliphatische Derivate von sekundären oder tertiären Aminen, die in einer der Seitenketten eine anionische Gruppe enthalten, Alkyldimethylaminooxide oder Alkyl- oder Alkoxymethylaminooxide.

5

Komponenten (E) und (F) können bis 25%, vorzugsweise 3-15% in der Waschmittelformulierung enthalten sein.

Bleichmittel

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel (G). Beispiele sind Alkaliperborate oder Alkalicarbonat-Perhydrate, insbesondere die Natriumsalze.

15

Ein Beispiel einer verwendbaren organischen Persäure ist Peressigsäure, die vorzugsweise bei der gewerblichen Textilwäsche oder der gewerblichen Reinigung verwendet wird.

20

Vorteilhaft verwendbare Bleich- oder Textilwaschmittelzusammensetzungen enthalten C₁₋₁₂-Percarbonsäuren, C₈₋₁₆-Dipercarbonsäuren, Imidopercapronsäuren, oder Aryldipercapronsäuren. Bevorzugte Beispiele verwendbarer Säuren sind Peressigsäure, lineare oder verzweigte Octan-, Nonan-, Decan- oder Dodecanmonopersäuren, Decan- und Dodecandipersäure, Mono- und Dipercaphtalsäuren, -isophtalsäuren und -terephthalsäuren, Phthalimidopercapronsäure und Terephthaloyldipercapronsäure. Ebenfalls können polymere Persäuren verwendet werden, beispielsweise solche, die Acrylsäuregrundbausteine enthalten, in denen eine Peroxifunktion vorliegt. Die Percarbonsäuren können als freie Säuren oder als Salze der Säuren, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetall-

30

salze, verwendet werden. Diese Bleichmittel (G) werden gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Bleichaktivatoren (H) verwendet. Bei Color-Waschmitteln wird das Bleichmittel (G) (wenn vorhanden) in der Regel ohne
5 Bleichaktivator (H) eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren (H) mit vorhanden.

Als Bleichaktivatoren (H) eignen sich:

- 10 - polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-isononanoxyloxy-benzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxy-benzolsulfonat;
- 15 - N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- 20 - N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mesyl-benzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B.
25 Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;

- N,N'-Diacyl-sulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- 5 - Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolin;
- 10 - Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- 15 - Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- 20 - Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- 25 - Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position.

Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise

30

beschrieben sind in US 5,360,569 und EP-A 0 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-% eingearbeitet. Ebenfalls verwendbare Bleichkatalysatoren sind die in der gleichzeitig mit dieser Anmeldung eingereichten Anmeldung mit dem Titel "Bleichkraftverstärker für Bleichmittel- und Textilwaschmittelzusammensetzungen" beschriebenen Amine.

10 Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen denkbar.

15 Enzyme

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme (J). Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, 20 Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 - 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z.B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Cel- 25 luzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren 30 Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Weitere Inhaltsstoffe

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den genannten Hauptkomponenten (A) bis (J) noch folgende weitere übliche Zusätze
5 in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- Vergrauungsinhibitoren und weitere Soil Release-Polymere

Geeignete weitere Soil Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren
10 für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

15 Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei-und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US 5,142,020.
20

Weitere geeignete Soil Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl-und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A-37 11 299, US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.
25

- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons oder des
30

4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere;

- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise
5 Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;
- Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);
10
- optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- 15 - Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z. B. Natriumsulfat;
20
- Konfektionierhilfsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- 25 - Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;

- Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

- 5 Die erfindungsgemäße Waschmittelformulierung ist fest, d.h. liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür

10 Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1.300

15 g/l, insbesondere von 550 bis 1.200 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulat- aufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

- 20 Die erfindungsgemäße Waschmittelformulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

Im folgenden werden typische Zusammensetzungen für Kompakt-Vollwaschmittel und Color-Waschmittel angegeben (die Prozentangaben beziehen sich

25 im folgenden sowie in den Beispielen auf das Gewicht; die Angaben in Klammern bei den Zusammensetzungen sind Vorzugsbereiche):

Zusammensetzung Kompakt-Vollwaschmittel (pulver- oder granulatförmig)

- 1-60% (8-30%) mindestens eines anionischen (C) und eines nicht-
ionischen Tensids (D)
- 5 5-50% (10-45%) mindestens eines anorganischen Builders (A)
- 0,1-20% (0,5-15%) mindestens eines organischen Cobuilders (B)
- 10 5-30% (10-25%) eines anorganischen Bleichmittels (G)
- 0,1-15% (1-8%) eines Bleichaktivators (G)
- 0-1% (höchst.0,5%) eines Bleichkatalysators
- 15 0,05-5% (0,2-2,5%) eines Farbübertragungsinhibitors
- 0,3-1,5% erfindungsgemäßes Soil Release-Mittel
- 20 0,1-4% (0,2-2%) Enzym oder Enzymmischung (H)

Die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe ergibt 100 Gew.-%.

Weitere übliche Zusätze:

- 25 Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle,
Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren

Zusammensetzung Color-Waschmittel (pulver- oder granulatförmig)

- 3 - 50% (8 - 30%) mindestens eines anionischen (C) und eines nichtionischen Tensids (D)
- 5
- 10 - 60% (20 - 55%) mindestens eines anorganischen Builders (A)
- 0 - 15% (0 - 5%) eines anorganischen Bleichmittels (G)
- 10 0,05-5% (0,2-2,5%) eines Farbübertragungsinhibitors
- 0,1-20% (1-8%) mindestens eines organischen Cobuilders (B)
- 0,2-2% Enzym oder Enzymmischung (J)
- 15
- 0,2-1,5% erfindungsgemäßes Soil Release-Mittel

Die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe ergibt 100 Gew.-%.

- 20 Weitere übliche Zusätze:
Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren.

- Die erfindungsgemäßen vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen (Soil Release-Mittel) sind in Waschmitteln erfindungsgemäß in Mengen von 0,05 bis 5
25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine Vorschrift 1:

Vernetzung von Polyethylenimin bzw. Polyethylenimin-Derivaten mit dem 5 Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

Eine 25%ige wäßrige Lösung des Polyethylenimins/-Derivats wird bei 70°C portionsweise mit einer 20 bis 22%igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenglykolbisglycidylethers der mittleren Molmasse 1.600 (bzw. dessen Bis-Chlorhydrin) versetzt, bis die Reaktionslösung eine Viskosität von etwa 500 bis
10 1.000 mPas aufweist. Der pH-Wert der Lösung wird mittels 85%iger Ameisensäure auf 7,5 bis 8,0 eingestellt.

Diese allgemeine Vorschrift kann beispielsweise auf Polyethylenimine und deren Amidierungsprodukte angewendet werden.
15

Beispiel A

Polyethylenimin aus 10 mol Ethylenimin, vernetzt mit Bisglycidylether eines 20 Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

6,0 g (0,10 mol) Ethylendiamin, 2,2 g (0,05 mol) CO₂ und 17 g VE-Wasser werden als Katalysatorlösung vorgelegt und bei 90°C tropfenweise mit einer 60%igen Ethyleniminlösung aus 43 g (1 mol) Ethylenimin und 29 g
25 Eis versetzt. Der Ansatz wird bei 90°C nachgerührt, bis der Test auf alkylierende Substanzen nach Preußmann* negativ ist. Das so erhaltene Produkt wird nach der allgemeinen Vorschrift 1 mit dem Bisglycidylether vernetzt.

Beispiel B

Polyethylenimin aus 20 mol Ethylenimin, vernetzt mit Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

5

3,0 (0,05 mol) Ethylendiamin, 1,1 g (0,025 mol) CO₂ und 17 g VE-Wasser werden als Katalysatorlösung vorgelegt und tropfenweise bei 90°C mit einer 60%igen Ethyleniminlösung aus 43 g (1 mol) Ethylenimin und 29 g Eis versetzt. Der Ansatz wird bei 90°C nachgerührt, bis der Test auf alkylierende Substanzen nach Preußmann* negativ ist. Das so erhaltene Produkt wird nach der allgemeinen Vorschrift 1 mit dem Bisglycidylether vernetzt.

10

Beispiel C

Amidierung von Polyethylenimin mit Benzoesäure 20:1, vernetzt mit Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

15

1290 g Polyethylenimin wasserfrei (= 30 Äq. N), hergestellt gemäß Beispiel A, werden unter Stickstoff vorgelegt. Bei 140°C werden 183,18 g Benzoesäure (1,5 mol) portionsweise eingetragen. Der Ansatz wird bei 180°C nachgerührt, bis die Säurezahl unter 5% des Einsatzwertes liegt. Das so erhaltene Produkt wird nach der allgemeinen Vorschrift 1 mit dem Bisglycidylether vernetzt.

20

Beispiel D

25

Amidierung von Polyethylenimin mit Benzoesäure 10:1, vernetzt mit Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

645 g Polyethylenimin wasserfrei (=15 Äq. N), hergestellt gemäß Beispiel B, werden unter Stickstoff vorgelegt. Bei 140°C werden 183,2 g Benzoesäure (1,5 mol) portionsweise eingetragen. Man erhöht die Reaktionstemperatur auf 180°C und destilliert das gebildete Reaktionswasser mit einem schwachen
5 Stickstoffstrom ab, bis die Säurezahl unter 5% des Einsatzwertes liegt. Das so erhaltene Produkt wird nach der allgemeinen Vorschrift 1 mit dem Bisglycidylether vernetzt.

Allgemeine Vorschrift 2

10

Vernetzung von Tetraaminopropylethyldiamin und Derivaten mit Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

Eine 25%ige wäßrige Lösung des Tetraaminopropylethyldiamins wird bei
15 70°C portionsweise mit einer etwa 20%igen wäßrigen Lösung eines Polyethylenglykolbisglycidylethers der Molmasse 1.600 (bzw. dessen Bis-Chlorhydrin) versetzt, bis die Reaktionslösung eine Viskosität von etwa 500 bis 1.000 mPas aufweist. Falls der pH-Wert unter pH = 9 absinkt, gibt man portionsweise NaOH (50%ig) hinzu, bis der pH-Wert von 10,5 erreicht
20 wird.

Diese Vorschrift kann für Tetraaminopropylethyldiamin, dessen höhere Homologe wie auch für deren Amidierungsprodukte mit verschiedenen Amidierungsgraden verwendet werden.

25

Beispiel E

N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,2-ethyldiamin (N6-Amin), vernetzt mit Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1.500

30

Darstellung von N,N,N',N'-Tetracyanoethyl-1,2-ethylendiamin:

Zu einer Lösung von 100 g (1,67 mol) 1,2-Ethylendiamin in 1176 ml Wasser werden innerhalb von 90 Minuten 443 g (8,35 mol) Acrylnitril zugegeben. Dabei darf die Temperatur 40°C nicht übersteigen. Der Kolben wird
5 nach beendigter Zugabe des Acrylnitrils noch eine Stunde bei 40°C und zwei weiteren Stunden bei 80°C nachgerührt. Anschließend wird überschüssiges Acrylnitril abdestilliert und danach durch Anlegen eines Wasserstrahl- bzw. eines Ölpumpenvakuums das Wasser weitgehend abdestilliert. Das tetracyanoethylierte Ethylendiamin wird aus Methanol umkristallisiert und abge-
10 saugt. Die Ausbeute beträgt 478 g (1,58 mol).

Darstellung von N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,2-ethylendiamin (N6-Amin):

Man leitet 400 ml/h eines Gemisches aus 20 Gew.-% N,N,N',N'-Tetracyanoethyl-1,2-ethylendiamin und 80 Gew.-% N-Methylpyrrolidon und 3.500
15 ml/h Ammoniak bei 130°C und 200 bar Wasserstoffdruck in einem 5 l-Festbettreaktor über 4 l eines Festbettkatalysators der Zusammensetzung 90 Gew.-% CoO, 5 Gew.-% MnO, 5 Gew.-% P₂O₅. Nach Entfernung des N-Methylpyrrolidons im Vakuum und fraktionierter Destillation (Siedepunkt: 218°C bei 6 mbar) erhält man N,N,N',N'-Tetraaminopropyl-1,2-ethylendi-
20 amin (N6-Amin) in 95%iger Ausbeute. Das Produkt wurde mittels ¹³C- und ¹H-NMR- sowie Massenspektroskopie auf Einheitlichkeit und Vollständigkeit der Reaktion überprüft.

Das so erhaltene Produkt wird nach der allgemeinen Vorschrift 2 mit dem
25 Bisglycidylether vernetzt.

(* Preußmann Test = Test auf alkylierende Verbindungen, Durchführung gemäß J. Epstein et al., *Analyt. Chem.* 27 (1955) 1435 bzw. R. Preußmann et al., *Arzneimittelforsch.* 19 (1969) 1059.)

Waschversuche

Die Soil Release-Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde in Waschversuchen im Launder-O-meter unter standardisierten Bedingungen be-
stimmt. Zur Prüfung wurde die Waschmittel-Formulierung (Zusammensetzung
I in Tabelle 4) verwendet. Die Verwendung der Waschmittel-Formulierungen
II bis XI ist ebenfalls erfindungsgemäß möglich.

Die Waschmittel-Formulierung I wurde zunächst ohne erfindungsgemäße Ver-
bindung untersucht und anschließend mit den erfindungsgemäßen Verbindun-
gen aus Beispielen A bis E in Konzentrationen von 2 Gew.-%, bezogen auf
die Gesamtmenge an Waschmittel. Mit der so additivierten Waschmittel-For-
mulierung I wurden die Prüfgewebe dreimal vorgewaschen (Vorwäsche;
Waschbedingungen nachstehend), getrocknet und mit 0,2 g gebrauchtem Mo-
toröl angeschmutzt. Die Ölflecken wurden 14 Stunden altern gelassen. An-
schließend wurden die Prüfgewebe nochmals mit der additivierten Waschmit-
tel-Formulierung I gewaschen (Hauptwäsche) und die Schmutzablösung be-
stimmt.

Waschbedingungen

Gerät:	Launder-O-meter der Fa. Atlas, Chicago
Waschflotte:	250 ml
Waschdauer:	30 min bei 60°C
Waschmitteldosierung:	6 g/l
Wasserhärte:	3 mmol; Ca: Mg 4 : 1
Flottenverhältnis:	1 : 12,5
Prüfgewebe:	BW221, PES850, Mischgewebe PES/BW 65:35

Waschergebnis

Zur Bewertung des Waschergebnisses wurden die Remissionswerte des Prüfgewebes vor der Wäsche (R_0), des angeschmutzten Prüfgewebes vor der Hauptwäsche (R vor) und nach der Hauptwäsche (R nach) bestimmt. Sodann wurde der Prozentwert für den Soil Release bestimmt nach

5
$$\% \text{ Soil Release} = (R \text{ nach} - R \text{ vor}) / (R_0 - R \text{ vor}) \times 100$$

Je höher der Prozentwert % Soil Release ist, desto besser wurde der Fleck entfernt. Eine vollständige Fleckentfernung entspricht 100%. Entscheidend ist dabei der Unterschied in % Soil Release zwischen der Waschmittel-Formulierung ohne und mit erfindungsgemäßer Verbindung. Je höher die Differenz
10 zwischen % Soil Release ohne und mit erfindungsgemäßer Verbindung ausfällt, desto stärker verbessert der Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindung das Waschergebnis der Waschmittel-Formulierung. Die Ergebnisse der Waschversuche sind in Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1

Verbesserung der Schmutzablösung durch 2% Zusatz
der erfindungsgemäßen Verbindungen

5 Gewebe: Polyester PES 850

Beispiel	R vor	R nach	Differenz	% Soil Release
ohne	23,6	50,5	26,9	45,3
10 A	24,1	64,4	40,3	68,5
B	25,4	65,8	40,4	70,3
C	24,7	96,2	44,5	76,4
15 D	24,6	67,7	43,1	73,8
E	25,1	64,5	39,4	68,2

20

Tabelle 2

Unterscheidung zwischen Primärwasch- und Soil Release-Effekt

25 Gewebe: Polyester PES 850

Beispiel	Modus	R vor	R nach	% Soil Release	% SR mit - % SR ohne*
A	mit/ohne	22,4	55	53,8	13,2
	ohne/mit	23,8	44,5	34,9	-5,7
30 D	mit/ohne	23,7	63,7	67,4	26,8
	ohne/mit	23,8	46,4	38,2	-2,4
E	mit/ohne	23,9	60,2	61,4	20,8
	ohne/mit	23,8	47,2	39,5	-1,1

35

*: % SR ohne = 40,6

Aus den Tabellen 1 und 2 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Beispiele A bis E die Schmutzablösung bei der Wäsche deutlich verbessern. Der Weißgrad des Gewebes nach der Wäsche, R nach, wird signifikant verbessert durch Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen.

5

In Tabelle 2 sind Ergebnisse angegeben, aus denen hervorgeht, daß es sich bei der verbesserten Schmutzablösung um einen Soil Release-Effekt handelt und nicht um einen reinen Primärwasch-Effekt. In der dieser Tabelle zugrundeliegenden Versuchsserie wurden zwei verschiedene Applikationsvarianten durchgeführt:

10

Modus 1: dreimalige Vorwäsche mit additiviertem Waschmittel, Hauptwäsche (nach dem Anschmutzen) ohne Additiv im Waschmittel
(= mit/ohne)

15

Modus 2: dreimalige Vorwäsche ohne Additiv im Waschmittel, Hauptwäsche (nach dem Anschmutzen) mit additiviertem Waschmittel
(= ohne/mit)

20 Wird nach Modus 1 eine Verbesserung der Schmutzablösung im Vergleich zum Versuch mit Vorwäsche und Hauptwäsche mit Waschmittel, aber ohne Additiv (% SR ohne) erzielt, so handelt es sich um einen Soil Release-Effekt. Wird nach Modus 2 eine verbesserte Schmutzablösung erzielt, so handelt es sich um einen Primärwasch-Effekt. Aus den Ergebnissen aus Tabelle
25 2 geht hervor, daß nur nach Modus 1 eine verbesserte Schmutzablösung erreicht werden kann, so daß der durch die erfindungsgemäßen Produkte erzielte Effekt auf einer Soil Release-Wirkung beruht.

Ferner wurden die vernetzten Polyamine in Kombination mit den entsprechenden, jedoch nicht vernetzten Polyaminen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

5

Tabelle 3

**Verbesserung der Schmutzablösung durch Zusatz von Kombinationen
unvernetzter und vernetzter Polyamine**

jeweils 2 + 2% Prüfsubstanz

10

Beispiel	Baumwolle			Mischgewebe			Polyester		
	R vor	R nach	% SR	R vor	R nach	% SR	R vor	R nach	% SR
ohne	22,7	63	69,4	25,4	60,1	60,3	19,2	41,9	35,9
A + A'	21,6	65,9	74,4	21,9	64,5	96,8	16,4	55,2	58,9
C + C'	21,8	67,8	77,9	24,8	70,9	79,3	18,3	62	68,4
E + E'	21,7	68,3	78,7	24,3	70,8	79,3	19,3	56,3	59,2
C + OA	21,9	77,3	94	21,7	71,2	80,8	19,4	74	86,9

15

20

A' = Beispiel A, unvernetzt

C' = Beispiel C, unvernetzt

E' = Beispiel E, unvernetzt

25

OA = Octylamin

30

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 3 geht hervor, daß die Gemische aus vernetzten und unvernetzten Polyaminen vorteilhaft zur Wäsche aller gängigen Textilien, wie Baumwolle, Polyester und Mischgeweben aus Baumwolle und Polyester, eingesetzt werden können.

Tabelle 4
Zusammensetzung der Waschmittel-Formulierungen

Bestandteile	Zusammensetzung in %											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
lineares C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)	9		11	11	11							
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylsulfat	1,5	9	1	1		8	8	10	10	10		8
C ₁₂ -Fettalkohol x 2EO-sulfat												2
Oleoylsarkosin-Na-Salz											9	
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol x 4EO												3
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol x 7EO		7				7	7					
C ₁₃ -C ₁₅ -Oxoalkohol x 7EO	7		6	6	6						8	
C ₁₆ -C ₁₈ -Glucamid												4
C ₁₂ -C ₁₄ -Alkylpolyglucosid								9	9			
C ₈ -C ₈ -Fettsäuremethylethyltraglykolamid										9		
Seife	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2
Na-Metasilikat x 5,5H ₂ O								3	3	3	3	

5

10

15

20

Bestandteile	Zusammensetzung in %											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Mg-Silikat	1	1										
Na-Silikat			2	2	2	3	3					
Zeolith A	45	45	40	40	40	36	20	30	30	30	30	20
Zeolith P							10					
Schichsilikat SKS6												15
Natriumcarbonat	7	7	6	6	6	12	10	8	8	8	8	
Natriumcitrat	12	12				5						5
Natriumcitrat x 2H ₂ O			18	18	18							
MGDA-Tri-Na							5	5	5			
Phosphonat				1						1	2	
TAED						4	4	4	4	4	4	5
Natrium-perborat x 4H ₂ O									20			
Natrium-perborat x 1H ₂ O								14,4		14,4	14,4	
Natrium-percarbonat						15	15					15

5

10

15

20

Bestandteile	Zusammensetzung in %											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Carboxymethylcellulose	1	1	1	1	1	1,5	1	1,2	1,2	1,2	1,2	1
Lipase	0,2	0,2			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Protease	0,3	0,3			0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Cellulase	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Natriumsulfat	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3
Polymer (AS/MS-Copolymer)	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5
Soil Release-Polymer	2	1		1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Farbübertragungsinhibitor	1,5		1	1	1	0,5						
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

5

10

15

Enzymstabilisierende Wirkung

Zur Prüfung der enzymstabilisierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden sie in eine flüssige Waschmittelformulierung eingearbeitet und dieser eine Protease zugegeben. Nach 25 und 50 Tagen wurden Waschversuche mit Testschmutzgewebe durchgeführt. Als Vergleich dienten Waschmittelformulierungen ohne Enzymzusatz und mit Enzymzusatz, aber ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen.

- Die Auswertung der Waschversuche erfolgte durch Messung der Farbstärke der Prüfgewebe und Ermittlung der Primärwasch-Wirkung A_{abs} aus der Farbstärke nach dem in A.Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, 119, S. 590-594 beschriebenen Verfahren.

Prüfbedingungen

Lagerung:

Lagertemperatur der flüssigen Waschmittelformulierung: 30°C

- Enzym: Protease, Savinase® 16L (Hersteller Novo Nordisk)
Menge Enzym: 0,4% Savinase 16L
Lagerdauer: 50 Tage

Waschbedingungen:

- Apparatur: Launder-O-meter
Schmutzgewebe: 2,5 g CFT AS 10 (Pigment/Öl/Milch)
Ballastgewebe: 5,0 g Baumwolle
Waschmittel: nachstehende Formulierung XII
Menge: 4,0 g/l

	Flottenmenge:	250 g
	Waschtemperatur:	20°C
	Wasserhärte:	3 mmol/l
	Ca/Mg-Verhältnis:	4,0 : 1,0
5	Waschdauer:	15 min

Waschmittelformulierung XII:

	lineares Alkylbenzolsulfonat	19,5
10	Kokosfettsäure	8,3
	C _{13/15} -Oxoalkoholethoxylat	16,8
	Ethanol	0,7
	1,2-Propandiol	11,0
	Ethanolamin	9,4
15	Zitronensäure	4,8
	Sokalan® CP5	0,9
	Dequest® 2006	1,0
	Savinase® 16L	0,4 (bzw. 0 im Vergleichsversuch ohne Enzym)
20	erfindungsgemäßes Polymer	2,5 (bzw. 0 im Vergleichsversuch ohne Polymer)

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Prüfergebnisse zur Enzymstabilisierung

Versuch	Lagerdauer [Tage]	Enzymmenge [%]	Polymer	Polymermenge [%]	Primärwasch- wirkung A _{abs} [%]
1	25	-	-	-	38
2	25	0,4	-	-	55
3	25	-	C	2,5	37
4	25	0,4	C	2,5	66
5	50	-	-	-	41
6	50	0,4	-	-	46
7	50	0,4	C	2,5	68

20

Als Polymer wurde das Polymer aus Beispiel C verwendet. Die Ergebnisse der Tabelle 5 zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen vernetzten Verbindungen eine deutlich verbesserte Enzymaktivität bei längerer Lagerung im Vergleich zu den Versuchen ohne Polymerzusatz erreicht wird. Nach 50 Tagen Lagerung bei 30°C ist im Flüssigwaschmittel ohne erfindungsgemäße Verbindung die Proteasewirkung nahezu vollständig verloren, während in den Formulierungen mit Verbindung C nach 50 Tagen noch hohe Protease-Aktivität beobachtet wird.

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, vernetzten stickstoffhaltigen Verbindungen, erhältlich durch Vernetzung von
- (a) mindestens drei NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit
- 10 (b) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die mit NH-Gruppen reagieren,
- in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (a) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oligo- und Polyaminen, Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit (Poly)ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie deren Gemischen.
- 20 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer (b) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den halogenfreien Vernetzern
- (1) funktionalisierte Glycidylether,
- 25 (2) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,
- (3) monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester, Amide und Anhydride, mindestens zweibasische Carbonsäuren

oder Polycarbonsäuren sowie deren Ester, Amide und Anhydride,

5 (4) Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, bifunktionellen oder multifunktionellen Alkoholen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, funktionalisierten Polyestern oder Polyamiden oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Estern, Amiden oder Anhydriden, wobei die Umsetzungsprodukte
10 mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,

(5) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin,
15

(6) Kumulene und Polyheterokumulene,

(7) β -Ketoester, β -Ketosäuren und β -Ketoaldehyde,
20

(8) Polyepoxide,

den halogenhaltigen Vernetzern

25 (9) Polyhalogenide,

(10) Glycidylhalogenide,

(11) Chlorformiate und Chloressigsäurederivate,
30

(12) Epichlorhydrin, Glycerindichlorhydrin, Polyetherdichlorhydrin-
verbindungen,

(13) Phosgen,

5

oder Gemischen davon.

4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Verbindung (a) ausgewählt ist aus N,N,N',N'-Tetra-
aminopropyl-1,2-ethylendiamin oder Polyethylenimin mit einem Polymeri-
10 sationsgrad von 5 bis 50, und der Vernetzer (b) ein Bisglycidylether
eines Polyethylenglykols mit einem Gewichtsmittel des Molekularge-
wichts von 300 bis 3000 ist.

15 5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche als Soil-Release-
Mittel.

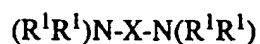
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Enzymstabilisatoren.

20 7. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine vernetzte stick-
stoffhaltige Verbindung, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4 defi-
niert ist, und mindestens ein Tensid.

8. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 7, zusätzlich mindestens
25 ein Enzym enthaltend.

9. Wasserlösliches Vernetzungsprodukt, erhältlich durch Vernetzung von
Aminen der allgemeinen Formel (II)

30



(II)

wobei

die Reste R^1 Wasserstoffatome sind oder Reste $(R^2R^2)N-(CH_2)_n-$,

die Reste R^2 Wasserstoffatome sind oder Reste $(R^3R^3)N-(CH_2)_n-$,

die Reste R^3 Wasserstoffatome sind oder Reste $(R^4R^4)N-(CH_2)_n-$,

5 die Reste R^4 Wasserstoffatome sind oder Reste $(R^5R^5)N-(CH_2)_n-$,

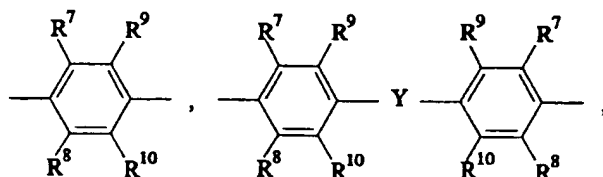
die Reste R^5 Wasserstoffatome sind oder Reste $(R^6R^6)N-(CH_2)_n-$,

die Reste R^6 Wasserstoffatome sind,

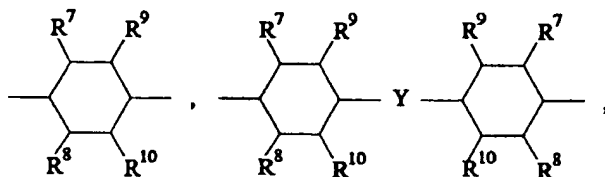
n einen Wert von 2, 3 oder 4 hat und

der Rest X einer der Reste

10



15



20

25 $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_3-NR^{11}-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_l-[O-(CH_2)_k]_m-O-(CH_2)_l-$
 C_{2-20} -Alkylen,

der Rest Y ein Sauerstoffatom, ein Rest $CR^7R^9C=O$ oder SO_2 ist,

p einen ganzzahligen Wert von 2 - 20 hat,

l und k unabhängig voneinander einen ganzzahligen Wert von 2 - 6
 30 haben

m einen ganzzahligen Wert von 1 - 40 hat,

die Reste R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoffatome
 sind oder C_{1-6} -Alkylreste,

und der Rest R^{11} ein C_{1-20} -Alkylrest, C_{2-20} -Dialkylamino- C_{2-10} -alkylrest,

35 C_{1-10} -Alkoxy- C_{2-10} -alkylrest, C_{2-20} -Hydroxyalkylrest, C_{3-12} -Cycloalkylrest,

C_{4-20} -Cycloalkyl-alkylrest, C_{2-20} -Alkenylrest, C_{4-30} -Dialkylaminoalkenyl-

- rest, C₃₋₃₀-Alkoxy-alkenylrest, C₃₋₂₀-Hydroxyalkenylrest, C₅₋₂₀-Cycloalkyl-alkenylrest, ein gegebenenfalls durch C₁₋₈-Alkylrest, C₂₋₈-Dialkylaminorest, C₁₋₈-Alkoxyrest, Hydroxylrest, C₃₋₈-Cycloalkylrest, C₄₋₁₂-Cycloalkyl-alkylrest, ein- bis fünffach substituierter Arylrest oder C₇₋₂₀-Aralkylrest ist oder zwei Reste R¹¹ gemeinsam eine gegebenenfalls durch Stickstoff oder Sauerstoff unterbrochene Alkylenkette ergeben, wie aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und -CH₂-CH(CH₃)-O- oder Polyisobutylene mit 1 bis 100 iso-Butyleneinheiten,
- mit mindestens einem Vernetzer (b), wie er in Anspruch 1, 3 oder 4 definiert ist.
10. Verwendung eines Wasch- und Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 7 oder 8 zum Waschen von Textilien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/37 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 25 620 A (BASF AG) 10 February 1994 see page 2, line 30 - page 3, line 5 see page 5, line 9 - line 26; claims ---	1-3,7-9
X	EP 0 158 260 A (HENKEL KGAA) 16 October 1985 see claims 1,3,4 ---	1-3,7,8,10
X	US 3 200 106 A (W.J. DICKSON ET AL) 10 August 1965 see column 1, line 22 - line 61; claims ---	1-3
A	DE 19 22 450 A (HENKEL & CIE GMBH) 5 November 1970 see claims ---	1-5,7,8,10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 1998

Date of mailing of the international search report

08/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 97/05744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 65 900 A (HENKEL & CIE GMBH) 5 July 1973 cited in the application see claims ---	1-5,7,8, 10
X	DE 42 44 194 A (BASF AG) 30 June 1994 see the whole document -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4225620 A	10-02-94	WO 9403576 A EP 0652936 A US 5639723 A	17-02-94 17-05-95 17-06-97
EP 0158260 A	16-10-85	DE 3413292 A JP 60229999 A US 4634544 A	17-10-85 15-11-85 06-01-87
US 3200106 A	10-08-65	US 3259578 A US 3259586 A US 3262791 A US 3265512 A	05-07-66 05-07-66 26-07-66 09-08-66
DE 1922450 A	05-11-70	AT 303933 A BE 749745 A CH 514671 A FR 2044755 A GB 1268314 A NL 7004629 A US 3663444 A	15-11-72 29-10-70 31-10-71 26-02-71 29-03-72 04-11-70 16-05-72
DE 2165900 A	05-07-73	NONE	
DE 4244194 A	30-06-94	AT 154051 T CA 2145667 A DE 59306701 D WO 9414873 A EP 0675914 A ES 2102197 T FI 953134 A JP 8507796 T US 5641855 A	15-06-97 07-07-94 10-07-97 07-07-94 11-10-95 16-07-97 22-06-95 20-08-96 24-06-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05744

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/37 C08G73/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 25 620 A (BASF AG) 10. Februar 1994 siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 5 siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 26; Ansprüche ---	1-3, 7-9
X	EP 0 158 260 A (HENKEL KGAA) 16. Oktober 1985 siehe Ansprüche 1, 3, 4 ---	1-3, 7, 8, 10
X	US 3 200 106 A (W.J. DICKSON ET AL) 10. August 1965 siehe Spalte 1, Zeile 22 - Zeile 61; Ansprüche ---	1-3
A	DE 19 22 450 A (HENKEL & CIE GMBH) 5. November 1970 siehe Ansprüche ---	1-5, 7, 8, 10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

" Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05744

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 65 900 A (HENKEL & CIE GMBH) 5.Juli 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-5,7,8, 10
X	DE 42 44 194 A (BASF AG) 30.Juni 1994 siehe das ganze Dokument -----	9